

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323015

(43)Date of publication of application : 20.11.2001

(51)Int.Cl.

C08F 6/08

C08F 4/06

C08F 4/40

(21)Application number : 2000-139282

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.2000

(72)Inventor : KITANO KENICHI
NAKAGAWA YOSHIKI

(54) METHOD FOR PURIFYING VINYL-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for removing a metal catalyst remaining in a vinyl-based polymer produced by an atom transfer radical polymerization.

SOLUTION: The vinyl-based polymer produced by the atom transfer radical polymerization is brought into contact with activated carbon or an inorganic adsorbent to purify the vinyl-based polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323015

(P2001-323015A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F	6/08	C 0 8 F	4 J 0 1 5
	4/06		4 J 1 0 0
	4/40		

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139282 (P2000-139282)

(22) 出願日 平成12年 5 月12日 (2000. 5. 12)

(71) 出願人 000000941

鎢淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

(72) 発明者 北野 健一

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1-2-80 鎢

淵化学工業株式会社機能性材料 R D センタ

ー神戸研究所

(72) 発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町 1-2-80 鎢

淵化学工業株式会社機能性材料 R D センタ

ー神戸研究所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系重合体の精製方法

(57) 【要約】

【課題】 原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体中に残存する金属触媒の除去法を提供すること。

【解決手段】 原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体を活性炭又は無機系吸着剤と接触させることによりビニル系重合体を精製する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体の精製方法において、ビニル系重合体を活性炭又は無機系吸着剤に接触させることによりビニル系重合体中に残存する金属触媒を除去することを特徴とする精製方法。

【請求項2】 無機系吸着剤が塩基性吸着剤である請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 無機系吸着剤がハイドロタルサイト類化合物である請求項1又は2記載の精製方法。

【請求項4】 遷移金属錯体の中心金属が周期律表第8族、9族、10族、または11族元素である請求項1～3記載の精製方法。

【請求項5】 遷移金属錯体の中心金属が鉄、ニッケル、ルテニウム又は銅である請求項1～4記載の精製方法。

【請求項6】 遷移金属錯体の中心金属が銅である請求項1～5記載の精製方法。

【請求項7】 ビニル系重合体が（メタ）アクリル系重合体である請求項1～6記載の精製方法。

【請求項8】 ビニル系重合体がアクリル酸エステル系重合体である請求項1～7記載の精製方法。

【請求項9】 ビニル系重合体がアクリル酸ブチル系重合体である請求項1～8記載の精製方法。

【請求項10】 ビニル系重合体が分子内に少なくとも1つ反応性官能基を有するものである請求項1～9記載の精製方法。

【請求項11】 反応性官能基がアルケニル基、水酸基、アミノ基又は架橋性シリル基である請求項10記載の精製方法。

【請求項12】 反応性官能基がビニル系重合体の分子鎖末端に存在するものである請求項10又は11記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はビニル系重合体の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リビング重合は分子量、分子量分布の制御だけでなく、ブロック共重合体、グラフト共重合体、スター型重合体、テレケリックポリマー等の多種多様な機能性高分子の精密合成が可能である。近年、ラジカル重合においてもリビング重合可能な重合系が見出されてきた。その例として有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合が挙げられる。（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macro

molecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866, あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照）。

【0003】しかしながら、原子移動ラジカル重合で製造されるビニル系重合体には重合触媒である遷移金属錯体が残存するため、重合体の着色、物性面への影響および環境安全性等の問題が生ずる。

【0004】本発明者らは、原子移動ラジカル重合で得られるビニル系重合体を珪酸アルミニウム等の吸着剤に接触させることにより重合体の精製が可能であることを見出した（特開平11-193307）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、吸着剤使用量が重合体と等重量程度と比較的多く、廃棄による環境への負荷、吸着剤による精製コストのアップ等が問題として生ずることもある。本発明はこの課題を解決し、経済的かつ効率的なビニル系重合体の精製方法を提供するためである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、遷移金属錯体を重合触媒とするビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を利用して製造されるビニル系重合体の精製方法において、ビニル系重合体を活性炭又は無機系吸着剤に接触させることによりビニル系重合体中に残存する金属触媒を除去することを特徴とする精製方法である。

【0007】また、本発明は、無機系吸着剤が塩基性吸着剤であることを特徴とする上記精製方法でもある。

【0008】また、本発明は、ビニル系重合体が（メタ）アクリル系重合体であることを特徴とする上記精製方法でもある。

【0009】また、本発明は、ビニル系重合体が分子内に少なくとも一つ反応性官能基を有するものであることを特徴とする上記精製方法でもある。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明における原子移動ラジカル重合とは、リビングラジカル重合の一つであり、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法である。具体的には、例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ（Macromolecules）1995年、28巻、7901頁、サイエンス（Science）1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報、WO98/01480号公報、WO98/40415号公報、あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ（Macromolecules）19

95年、28巻、1721頁、特開平9-208616号公報、特開平8-41117号公報などが挙げられる。

原子移動ラジカル重合

まず始めに原子移動ラジカル重合について詳述する。

【0011】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始

剤として用いられる。具体的に例示するならば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、

（ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C(H)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-CO_2R^2$ 、 $R^1-C(H)(X)-C(O)R^2$ 、 $R^1-C(CH_3)(X)-C(O)R^2$ 、

（式中、 R^1 、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

$R^1-C_6H_4-SO_2X$

（上記の各式において、 R^1 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）等が挙げられる。

【0012】有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤としてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行うことにより、一般式（1）に示す末端構造を有するビニル系重合体を得られる。

$-C(R^1)(R^2)(X)$ (1)

（式中、 R^1 及び R^2 はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を示す。Xは塩素、臭素又はヨウ素を示す。）

原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基とともに重合を開始しない特定の官能基を併せ持つ有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に特定の官能基を、他方の主鎖末端に一般式（1）に示す末端構造を有するビニル系重合体を得られる。このような特定の官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0013】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式（2）に示す構造を有するものが例示される。

$R^1R^2C(X)-R^3-R^4-C(R^5)=CH_2$ (2)

（式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^2 、 R^3 は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^4 は、 $-C(O)O-$ （エステル

基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^5 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

置換基 R^1 、 R^2 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^6 と R^7 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0014】一般式（2）で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

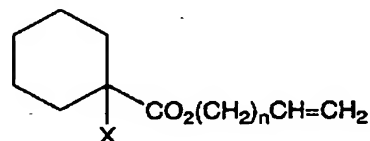
$XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_2CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、

【0015】

【化1】



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数）

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

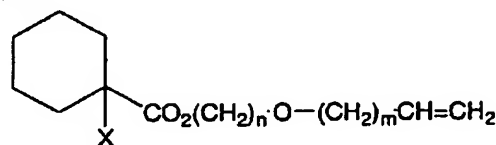
$H_2CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

$(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

$CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ 、

【0016】

【化2】



（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数）

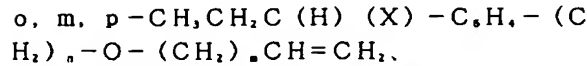
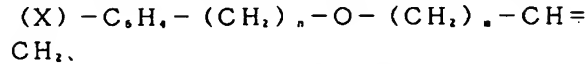
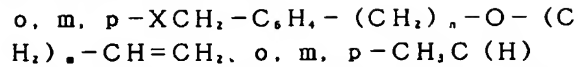
o 、 m 、 $p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

o 、 m 、 $p-CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

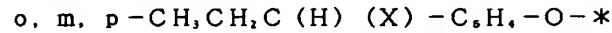
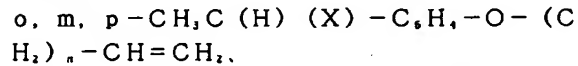
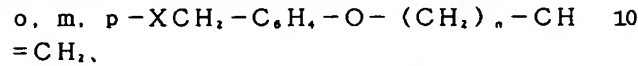
o 、 m 、 $p-CH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、

（上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

素、 n は0~20の整数)



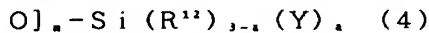
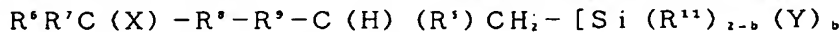
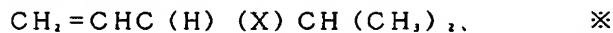
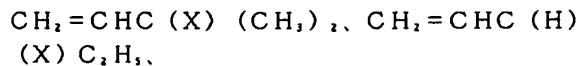
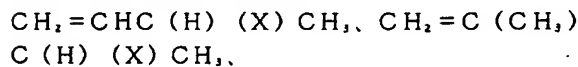
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)



(式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, X は上記に同じ、 R^1 は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す)

R^2 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化合物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^2 として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^3 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^2 としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

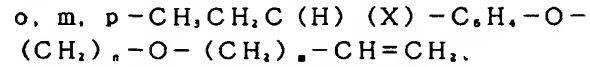
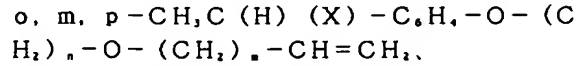
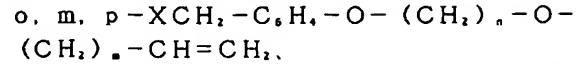
【0017】一般式(3)の化合物を具体的に例示するならば、



(式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, X は上記に同じ、 R^{11}, R^{12} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または (R^1) 、 $SiO-(R^1)$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R^1 は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{11} または R^{12} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、

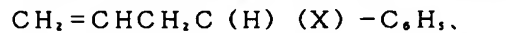
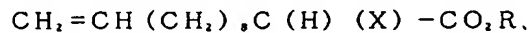
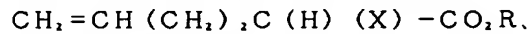
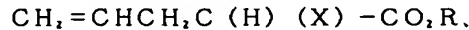
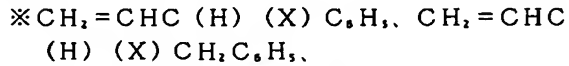


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



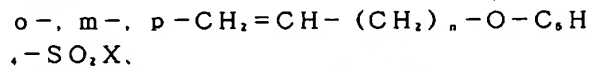
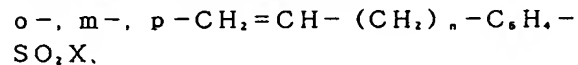
(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに一般式(3)で示される化合物が挙げられる。



(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等を挙げることができる。

【0018】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

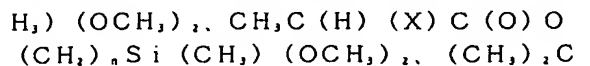
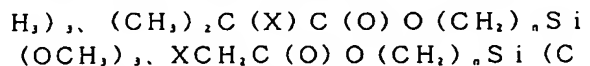
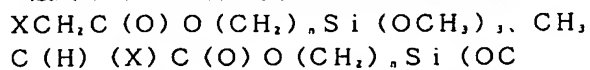


(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)等である。

【0019】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。

2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式(4)の化合物を具体的に例示するならば、



素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、
アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

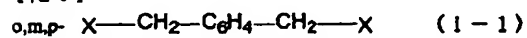
【0025】

【化5】

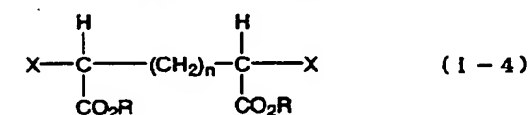
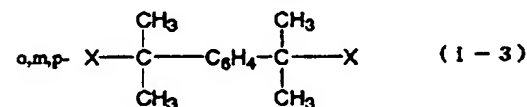
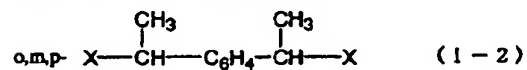
本発明の末端構造を1分子内に2つ以上有する重合体を得るためには、2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物が開始剤として用いるのが好ましい。具体的に例示するならば、

【0024】

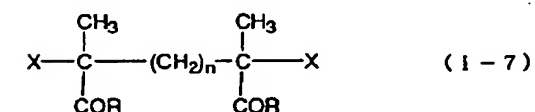
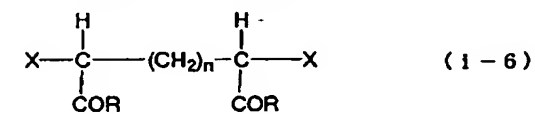
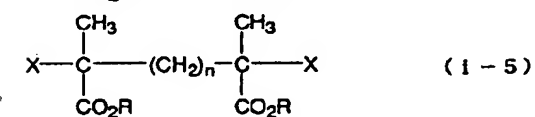
【化4】



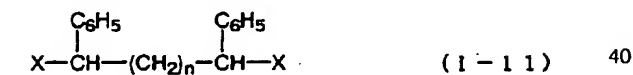
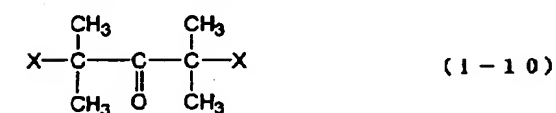
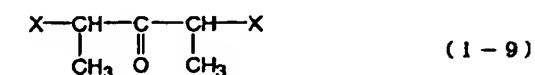
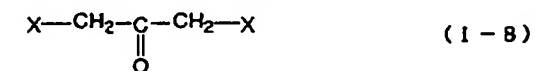
10

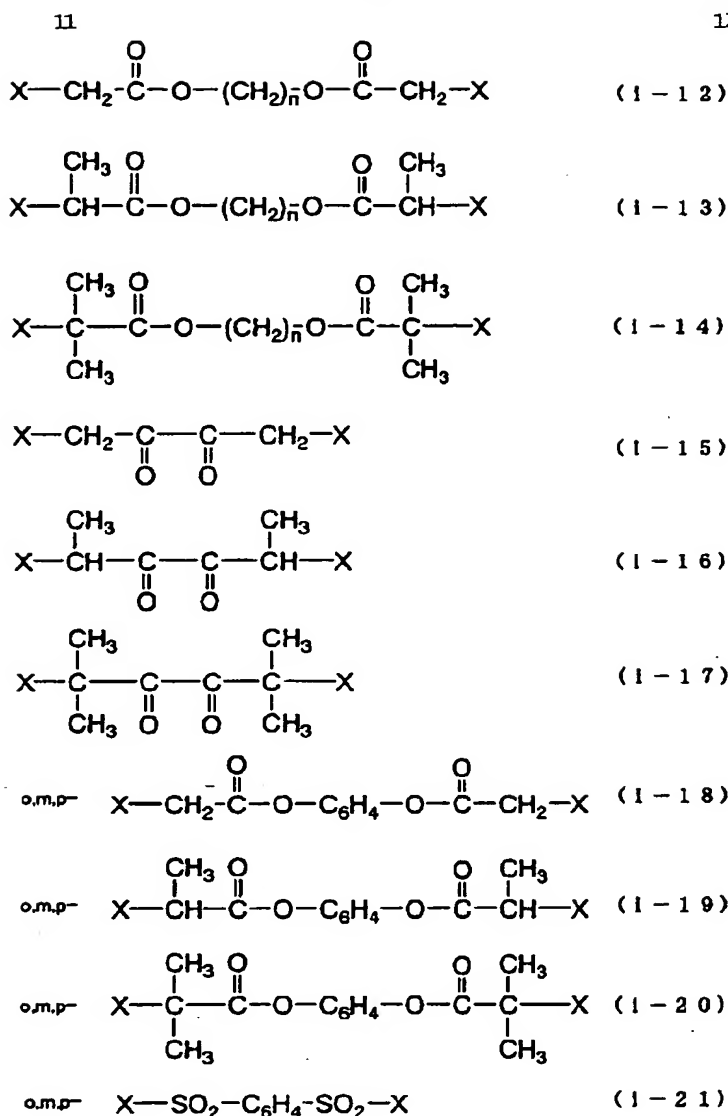


20



30





等があげられる。

【0026】重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル若しくはその誘導体、1, 10-フェナントロリン若しくはその誘導体、又はテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン若しくはヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等が配位子として添加される。また、2価の塩化ルテ

ニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0027】この重合において用いられるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペン

チル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-*n*-ヘブチル、(メタ)アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル

ル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

【0028】重合反応は、無溶媒でも可能であるが、各種の溶媒中で行うこともできる。溶媒の種類としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種以上を併用してもよい。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO₂を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0029】限定はされないが、重合は、0~200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温~150℃の範囲である。

ビニル系重合体について

本発明のビニル系重合体の主鎖を構成するビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示されたものを用いることができる。

【0030】本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0031】本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好まし

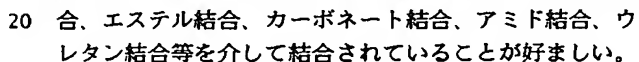
* 限定されないが、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が好ましく、具体的には以下のような基が例示される。

$$-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-$$
$$\begin{aligned} & \text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3, - \\ & \text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_n - \\ & \text{CH}_3, -\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3) - (\text{CH}_2)_n - \text{C} \\ & \text{H}_3, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3), -\text{C}_6\text{H}_4(\text{C} \\ & \text{H}_3)_2, -(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_5, -(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4 \\ 10 & (\text{CH}_3), -(\text{CH}_2)_n - \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3), \end{aligned}$$

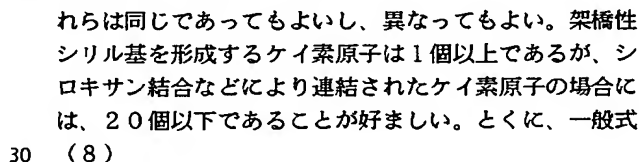
(n は0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)
これらの内では、 R^{13} としては水素又はメチル基がより好ましい。

【0034】さらに、限定はされないが、ビニル系重合体のアルケニル基が、その炭素-炭素二重結合と共役するカルボニル基、アルケニル基、芳香族環により活性化されていないことが好ましい。

【0035】アルケニル基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。



【0036】本発明の架橋性シリル基としては、一般式(7)：

$$(R^{12})_{ij}, (Y)_{ij} \quad (7)$$

$$-S_i(R^{11})_{i,j}(Y), \quad (8)$$

(式中、 R^{10} 、 Y 、 a は前記と同じ。)で表される架橋性シリル基が、入手が容易であるので好ましい。

【００３９】本発明のビニル系重合体を硬化させて成る硬化物にゴムのな性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、反応性官能基の少なくとも１個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての官能基が分子鎖末端に有するものである。

吸着剤精製について

本発明で使用する吸着剤は活性炭又は無機系吸着剤である。

【 0 0 4 0 】 活性炭とは大部分が炭素質の炭であり、吸着性は高い。製法は、例えば木材、褐炭、泥炭などを活性化剤として塩化亜鉛やリン酸などで処理して乾留するか、あるいは木炭などを水蒸気で活性化する。通常は粉状あるいは粒状であり、いずれも使用することができる。

【0041】無機系吸着剤としてはアルミニウム、マグネシウム、ケイ素等を主成分とする単独もしくはこれら

を組み合わせたものがある。例えば二酸化珪素；酸化マグネシウム；シリカゲル；シリカ・アルミナ、アルミニウムシリケート；活性アルミナ；酸性白土、活性白土等の粘土系吸着剤；珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤；ドーソナイト類化合物；ハイドロタルサイト類化合物が例示される。

【0042】ゼオライトには天然産と合成品があるがいずれも使用されてよい。

【0043】二酸化ケイ素は、結晶性、無定形、非晶質、ガラス状、合成品、天然品などの種類が知られるが、ここでは、粉体状であれば使用することができる。二酸化ケイ素としては、活性白土を酸処理して得られる粘土鉱物から作られるケイ酸、カーブックスBS304、カーブックスBS304F、カーブックス#67、カーブックス#80（いずれもシオノギ製薬）などの合成ケイ酸が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0044】また、アルミニウムシリケートとはケイ酸のケイ素の一部がアルミニウムに置換されたもので、軽石、フライアッシュ、カオリン、ベントナイト、活性白土、ケイソウ土等が知られている。この中でも、合成のアルミニウムシリケートは比表面積も大きく吸着能力が高い。合成アルミニウムシリケートとしてはキョーワード700シリーズ（協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0045】ハイドロタルサイト類化合物はアルミニウム、マグネシウムの含水水酸化物及び炭酸塩からできている。合成品としてはキョーワード500シリーズ、キョーワード1000（いずれも協和化学製）などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0046】上記吸着剤のうち、活性炭又は塩基性無機系吸着剤が特に好ましい。塩基性無機系吸着剤としては例えば活性アルミナ、珪酸アルミニウムナトリウム等の含水アルミノ珪酸塩鉱物群で総称されるゼオライト系吸着剤、ハイドロタルサイト類化合物が挙げられるが、それらのなかでもハイドロタルサイト類化合物が好ましい。

【0047】上記吸着剤は単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。吸着剤による精製は、原子移動ラジカル重合により製造されるビニル系重合体と吸着剤を接触させることにより行うことができる。吸着剤と接触させる際は無溶剤でも溶剤で希釈しても構わないが、溶剤で希釈する場合には重合体濃度が高いほうが好ましい。希釈溶剤としては一般的なものが使用されてよい。吸着剤処理の温度や圧力については特に制限はないが、一般に常圧で0℃～200℃、好ましくは室温～180℃で行うのがよい。また、吸着剤の使用量は、ビニル系重合体100重量部に対して0.1～500重量部の範囲であるが、経済性と操作面から更に好適には0.

5～10重量部の範囲である。

【0048】吸着剤と重合体又は重合体溶液の固液接触には様々な実施態様が可能であるが、攪拌混合と固液分離を回分操作で行う回分式のほか、吸着剤を容器に充填し重合体溶液を通液する固定層方式、吸着剤の移動層に液を通じる移動層式、吸着剤を液で流動化して吸着を行う流動層式等も利用できる。さらに必要に応じて攪拌による混合分散に加えて、容器の振とう、超音波の利用など、分散効率を向上させる諸操作を取り入れることができる。

【0049】重合体又は重合体溶液を吸着剤に接触させた後、濾過、遠心分離、沈降分離等の方法で吸着剤を除去し、必要に応じて希釈、水洗を加え、目的とする清澄な重合体溶液を得る。

【0050】通常、吸着剤による精製処理は原子移動ラジカル重合により得られるビニル系重合体に対して行えばよいが、前記重合体を変性して得られる反応性官能基を有するビニル系重合体に対して精製処理を行ってもよい。

【0051】

【実施例】以下に、具体的な実施例を示すが、この精製方法は、下記実施例に限定されるものではない。

（製造例1）アルケニル末端ビニル系重合体の製造方法
還流管および攪拌機付きの10Lのセバラブルフラスコに、CuBr（42.0g、0.953mol）を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル（559mL）を加え、オイルバス中70℃で45分間攪拌した。これにアクリル酸ブチル（1.00kg）、2,5-ジプロモアジピン酸ジエチル（175g、0.488mol）、ペンタメチルジエチレントリアミン（4.00mL、19.2mmol）（これ以降トリアミンと表す）を加え、反応を開始した。70℃で加熱攪拌しながら、反応開始後60分後からアクリル酸ブチル（4.00kg）を190分かけて連続的に滴下した。アクリル酸ブチルの滴下途中にトリアミン（4.00mL、19.2mmol）を追加した。引き続き70℃で60分加熱攪拌後、1,7-オクタジエン（1.44L、9.75mol）、トリアミン（20.5mL、0.0974mol）を添加し、さらに70℃で210分加熱攪拌を続けた。

【0052】反応混合物の揮発分を減圧留去し、ヘキサンに溶解させ、固形分を濾別することによりアルケニル基末端重合体（重合体[1]）を得た。重合体[1]はGPC測定（ポリスチレン換算）により数平均分子量は14000、分子量分布は1.34であり、重合体1分子当たりに導入された平均のアルケニル基の数を¹H NMR分析により求めたところ、2.5個であった。

（製造例2）アルケニル末端ビニル系重合体のBr処理方法

製造例1で得られた重合体[1]（10g）、安息香酸

カリ(0.57g)を反応容器に仕込み、N,N-ジメチルアセトアミド(10mL、「DMAC」という。)を添加して窒素雰囲気下、100℃で4時間加熱撹拌した。DMACを加熱下、減圧留去し、得られた混合物にトルエンを加えた。固形分を濾別し、濾液を濃縮することにより臭素基を含まない重合体(重合体[2])を得た。

(製造例3) アルケニル末端ビニル系重合体のB_r処理方法

製造例1で得られた重合体[1](300g)、酢酸カリ(6.68g)を反応容器に仕込み、DMAC(300mL)を添加して窒素雰囲気下、100℃で8時間加熱撹拌した。DMACを加熱下、減圧留去し、得られた混合物にトルエンを加えた。固形分を濾別し、濾液を濃縮することにより臭素基を含まない重合体(重合体[3])を得た。

[0053] 製造例1~3で製造された重合体[1]~[3]に対して表1に示す吸着剤を用いて精製を行った。

(実施例1) 吸着剤によるビニル系重合体の精製

10 (実施例2~18) 吸着剤によるビニル系重合体の精製
実施例1と同様の操作により重合体[1]又は重合体[3]を精製することにより重合体を得た。実施例1と同様に残存銅量を定量した。用いた吸着剤、精製条件を併せて表2に示した。

(比較例1) 重合体[1]中に残存する銅量を実施例1と同様にして定量した。結果を表2に示す。

(比較例2) 重合体[2]中に残存する銅量を実施例1と同様にして定量した。結果を表2に示す。

[0054]

*20 [表1]

表1. 使用した吸着剤種

吸着剤	製品	性質(液性)
活性白土	ガレオンアースV2 (水澤化学(株)製)	酸性
珪酸アルミニウム [Al ₂ O ₃ ・9SiO ₂ ・H ₂ O]	キョーワード700シリーズ(SN、SL、PEL) (協和化学(株)製)	酸性
二酸化ケイ素・酸化マグネシウム Al(OH) ₃ ・XH ₂ O	ミズカライフP-1G(水澤化学(株)製)	酸性
酸化マグネシウム [MgO]	キョーワード200(協和化学(株)製)	中性
キョーワマグ150(協和化学(株)製)		塩基性
ハイドロタルサイト類 [Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ・4H ₂ O]	キョーワード500シリーズ(PL、SH) (協和化学(株)製)	塩基性
Mg _{0.7} Al _{0.3} O _{1.15}	キョーワード2000(協和化学(株)製)	塩基性
活性炭	粉末(和光純薬(株)製)	塩基性
活性アルミナ	A-11(住友化学(株)製)	塩基性

[0055]

[表2]

表2. 吸着処理と残存銅量

実施例	吸着処理した重合体	吸着剤	吸着剤量	H ₂ O ₂ 量 ml/(g-重合体)	温度 ℃	時間 hr	残存銅 ppm
			重量% (対重合体)				
1	重合体 [1]	ガレオンアースV2	10	3.0	100	1	140
2	重合体 [1]	ガレオンアースV2	20	3.0	100	1	96
3	重合体 [1]	ガレオンアースV2	40	3.0	100	1	31
4	重合体 [1]	ガレオンアースV2	100	3.0	100	1	0.21
5	重合体 [1]	キョーワード700SN	10	3.0	100	1	110
6	重合体 [1]	キョーワード700SL	10	3.0	100	1	100
7	重合体 [1]	キョーワード700PEL	10	3.0	100	1	46
8	重合体 [1]	ミズカライフP-1G	10	3.0	100	1	22
9	重合体 [1]	キョーワード200	10	3.0	100	1	22
10	重合体 [1]	キョーワマグ150	10	3.0	100	1	11
11	重合体 [1]	キョーワード500PL	10	3.0	100	1	1.5
12	重合体 [1]	キョーワード2000	10	3.0	100	1	11
13	重合体 [1]	A-11/キョーワード700SL	5/5	3.0	100	1	89
14	重合体 [1]	キョーワード500PL/ミズカライフP-1G	5/5	3.0	100	1	4.0
15	重合体 [1]	キョーワード500SH/キョーワード700SL	1/1	0.5	100	1	75
16	重合体 [3]	活性炭	10	3.0	100	1	2.5
17	重合体 [3]	キョーワード500SH	1	0.5	100	1	40
18	重合体 [3]	キョーワード500SH/キョーワード700SL	5/5	1.0	100	3	8.4
比較例1	重合体 [1]	吸着未処理	—	—	—	—	190
比較例2	重合体 [2]	吸着未処理	—	—	—	—	190

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、原子移動ラジカル重合により製造されたビニル系重合体を活性炭又は無機系吸着剤で精製することにより、残存金属触媒を除去するこ

とができる。特に活性炭又は塩基性無機系吸着剤を使用することにより少量の吸着剤量でも効果的に残存金属触媒量の低減が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J015 CA04

4J100 AA02P AA03P AB02P AB03P
 AB04P AB07P AB08P AC03P
 AC04P AC24P AC26P AC27P
 AD03P AG04P AG05P AG08P
 AJ02P AJ09P AK32P AL03P
 AL04P AL08P AM02P AM15P
 AM43P AP16P AS02P AS03P
 BA03P BA04P BA11P BA15P
 BA29P BA76P BA77P BB10P
 BB11P BC43P BC54P CA01
 FA03 FA08 GA22